

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-523689

(P2002-523689A)

(43)公表日 平成14年7月30日 (2002.7.30)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークド (参考)
F 16 J 1/01		F 16 J 1/01	3 J 0 4 4
C 04 B 35/52		F 02 F 3/00	G 4 G 0 3 2
F 02 F 3/00			3 0 2 Z
	3 0 2	C 04 B 35/54	B
			C

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁)

(21)出願番号	特願2000-566214(P2000-566214)
(86) (22)出願日	平成11年8月20日(1999.8.20)
(85)翻訳文提出日	平成13年2月20日(2001.2.20)
(86)国際出願番号	PCT/EP99/06120
(87)国際公開番号	WO00/10937
(87)国際公開日	平成12年3月2日(2000.3.2)
(31)優先権主張番号	19838021.6
(32)優先日	平成10年8月21日(1998.8.21)
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)

(71)出願人	ズインテク・ケラーミク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コマンディートゲゼルシャフト
	ドイツ連邦共和国、デー-87642 ハルブルッヒ、ローマンティーシュ・シュトライセ、18
(72)発明者	ヘガーマン、ライナー ドイツ連邦共和国、デー-87672 ロッシュハウブテン、ツォラーシュトライセ、1・ア-
(74)代理人	弁理士 深見 久郎 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 極微細炭素からなるピストンおよびその製造方法

(57)【要約】

この発明は極微細炭素のピストンに関し、このピストンの曲げ強さは少なくとも100 MPaであり、曲げ伸長は $>0.8\%$ であり、平均層間距離c/2は $<0.35\text{nm}$ であり、クリスタリットのc方向の平均の大きさは $>5\text{nm}$ であり、熱伝導率は少なくとも10 W/mKであり、さらにこの発明はその製造方法に関し、この方法はa) ポリ芳香族中間相粉末をほぼその最終的な形に圧粉するステップと、b) グリーン生成物を酸化しない空気中で環境圧力にて900から1300°Cの温度に加熱し、その温度で維持するステップと、c) 1400から2400°Cの温度に加熱し、その温度で2から20時間保つ高温処理ステップと、d) 成形された形を4 K/m^{1.5}n以下で環境温度まで冷却するステップとを含み、さらにこの発明はこのようなピストンを製造するためのポリ芳香族中間相粉末に関し、この粉末はa) キノリン不溶性成分の割合が $\geq 85\text{重量\%}$ であり、b) トルエン不溶性成分の割合が $\geq 90\text{重量\%}$ であり、c) この粉末から成形された形は1000°Cまでの焼結の後に、焼結前の質量の90重量%以上の質量残余を

有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 極微細炭素のピストンであって、その最小の曲げ強さは100 MPaであり、曲げ伸長は0.8%以上であり、平均層間距離c/2は0.35 nm以下であり、クリスタリットのc方向の平均の大きさは5 nm以上であり、熱伝導率は少なくとも10 W/mKである、ピストン。 【請求項2】 热伝導率が20 W/mK以上であることを特徴とする、請求項1に記載のピストン。 【請求項3】 热伝導率が60 W/mK以下、好ましくは45 W/mK以下であることを特徴とする、請求項1または2に記載のピストン。 【請求項4】 曲げ強さは少なくとも120 MPa、好ましくは少なくとも140 MPaであることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載のピストン。 【請求項5】 曲げ伸長は0.9%以上、好ましくは1.0%以上であることを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載のピストン。 【請求項6】 クリスタリットのc方向の平均の大きさは10 nm以上、好ましくは15 nm以上であることを特徴とする、請求項1から5のいずれかに記載のピストン。 【請求項7】 特に遷移金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属の群から選択される、ピストンの動作状態下で炭素の酸化を触媒する成分を0.15重量%以下、好ましくは0.1重量%以下含有することを特徴とする、請求項1から6のいずれかに記載の極微細炭素のピストン。 【請求項8】 ホウ素、シリコンおよび螢リン光体より選択される、ピストンの動作状態下で炭素の酸化を阻害する成分を最大2重量%含有することを特徴とする、請求項1から7のいずれかに記載のピストン。 【請求項9】 容積重が>1.75 g/ccm、好ましくは>1.80 g/ccmであることを特徴とする、請求項1から8のいずれかに記載のピストン。 【請求項10】 ポリ芳香族中間相(polyaromatic mesophase)からほぼ最終的な形へのピストングリーン生成物の準静的圧粉と、それに続く高温処理によって製造される、請求項1から9のいずれかに記載のピストン。 【請求項11】 極微細炭素のピストンブランクをほぼ最終的な形に製造するための方法であつて、a) ポリ芳香族中間相粉末を圧縮してほぼ最終的な形を有するピストングリーン生成物にするステップと、b) 前記グリーン生成物を酸化しない空気中で環境圧力にて900から1300°Cの温度に加熱し、その温度で維持する(焼結)ステップと、c) b)に従つて成形された形を1400から2400°Cの温度に加熱し、その温度で2から20時間保つことによって高温処理する(グラファイト化)ステップと、d) 前記成形された形を4 K/min以下の冷却速度で環境温度まで冷却するステップとを含む、方法。 【請求項12】 成形された形のグラファイト化温度への加熱は0.1から2 K/minの加熱速度によって行なわれることを特徴とする、請求項11に記載の方法。 【請求項

10

20

30

40

50

13】 成形された形は焼結温度にて最大10時間保たれることを特徴とする、請求項11または12に記載の方法。 【請求項14】 グリーン生成物は最大120時間以内に、好ましくは最大50時間で焼結温度に加熱されることを特徴とする、請求項11から13のいずれかに記載の方法。 【請求項15】 グリーン生成物は最初に350から450°Cの中間温度に加熱され、その温度で1.5から5時間保たれることを特徴とする、請求項11から14のいずれかに記載の方法。 【請求項16】 350から450°Cの中間温度への加熱は4時間から最大40時間、好ましくは最大20時間にわたつて行なわれることを特徴とする、請求項15に記載の方法。 【請求項17】 グリーン生成物の焼結温度へのさらなる加熱は10から90時間にわたつて、好ましくは40時間以内に行なわれることを特徴とする、請求項15または16に記載の方法。 【請求項18】 圧粉されたグリーン生成物は0.1から2 K/minの加熱速度で加熱されることを特徴とする、請求項11から17のいずれかに記載の方法。 【請求項19】 前焼結されたグリーン生成物は、900から1300°Cの焼結温度に加熱され、第1の温度範囲は600°Cまで延在し、第2の温度範囲は最終的な焼結温度まで延在し、この異なる温度範囲において互いに1:5から1:1の関係を有する異なる速度で加熱されることを特徴とする、請求項11から18のいずれかに記載の方法。 【請求項20】 焼結された成形された形は最初に冷却され、続いてグラファイト化を受けることを特徴とする、請求項11から19のいずれかに記載の方法。 【請求項21】 ポリ芳香族中間相粉末は、好ましくは1.25 g/ccm以上のグリーン生成物密度に対して、少なくとも80 MPaの圧力にて圧粉されることを特徴とする、請求項11から20のいずれかに記載の方法。 【請求項22】 ポリ芳香族中間相粉末は a) キノリン不溶性成分の割合が≥85重量%、好ましくは≥88重量%であり、b) トルエン不溶性成分の割合が≥90重量%、好ましくは≥93重量%であり、c) 前記粉末から生成された成形された形は、酸化しない空気中で環境圧力にて1000°Cまで焼結された後に、焼結前の質量の90重量%以上の質量残余を有することを特徴とする、請求項11から21のいずれかに記載の方法。

【請求項23】 請求項11から22のいずれかに従つて製造された極微細炭素のピストンブランクからピストンを製造するための方法であつて、冷却されたブランクは機械的または化学的な細かい後処理を受けることによつてピストンに最終的な形を与え、および/またはその特性を確立することを特徴とする、方法。 【請求項24】 炭素ピストンの製造のためのポリ芳香族中間相粉末であつて、a) キノリン不溶性成分の割合が≥85重量%、好ましくは≥88重量%であり、b) トルエン不溶性成分の割合が≥90重量%、好ましくは≥

9.3重量%であることを特徴とし、さらに c) 前記粉末から生成された成形された形は、酸化しない空気中で環境圧力にて1000℃まで焼結された後に、焼結前の質量の9.0重量%以上の質量残余を有することを特徴とする、粉末。【請求項25】 a) 比重瓶密度が > 1.40 g/cm³であり、 b) 炭素含有率が3重量%以下、好ましくは2重量%以下であり、 c) 灰化残余が0.25重量%以下、好ましくは0.2重量%以下であり、 d) 粒子分布累積曲線の平均粒子直径 d_{50} が3から12 μm、好ましくは5から10 μm であり、 e) 粒子分布累積曲線の、粒子直径が $d \geq 20 \mu\text{m}$ の粗い粒子の割合が5%以下であることをさらに特徴とする、請求項24に記載の粉末。【請求項26】 燃焼機関、特にガソリン、ディーゼル、ガス動作式の機関、または往復圧縮機における、請求項1から10のいずれかに記載の極微細炭素のピストンの用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の属する技術分野】 この発明は極微細炭素のピストンと、ピストンブランクの製造方法と、ピストンを製造するためのポリ芳香族中間相粉末とに関する。【0002】 【従来技術】 燃焼機関のピストンに対する材料として、これまで特別のアルミニウム合金が用いられてきた。それらは比質量が比較的大きく、高生産精度を要求し、高い摩擦損失を示すという不利益を有する。【0003】 質量補償を促進し、摩擦損失を減少するための比質量の小さいピストンを得るために、炭素ピストンが提案してきた。さらに排気ガスの混入も減少するはずである。【0004】 こうした燃焼機関のための炭素材材料の開発は機械的特性の改善を要求するだけでなく、特定の熱物理特性、特に高い熱伝導率を要求する。後者が要求される理由は、シリンダにおける燃焼プロセスでは過熱によりいわゆる「ノッキング」が起こり得るためである。アルミニウム合金のピストンの熱伝導率は約140から160 W/mKである。アルミニウム合金からできたピストンに取って代わる炭素材材料の開発においては、必然的に少なくとも60 W/mKの熱伝導率が要求される。曲げ強さに関しては120 MPa以上の値であることが最低限要求され、これはワイルドパラメータが20以上あることに関係する。

【0005】 炭素またはグラファイト材料の製造技術から公知であるとおり、より高い曲げ強さに対する要求は高い熱伝導率に対する要求と矛盾する。後者は2500℃以上の高温処理によってのみ達成される。このような高温においては、グラファイトマトリックスの再結晶化は曲げ強さなどの機械的特性をかなり損なう。【0006】 炭素またはグラファイト材料は、粒状にした炭素材材料（コークス、カーボンブラックまたはグラファイトなど）を通常は熱可塑性樹脂の結合剤とともに混合、圧粉し、その後炭化することによって製造してきた。グラファイト状の材料を得るために、2500℃以上

の温度範囲の高温処理がこれに続く。このことは前述の不利益を有する。DE 30 34359 C2は、コークスを微粉状にし、結合剤樹脂を加えて成形し、成形した物体を450-700℃の第1の焼付けステージで焼付け、焼付けた材料を強制的な前冷却に続いて樹脂で再含浸し、その後含浸した材料を炭化のために少なくとも1000℃の第2の焼付けステージで焼付けることによる炭素材材料の製造を提案しており、その後に3000℃までの温度におけるグラファイト化ステップが続いている。【0007】 この公知の方法は、混合を要求し、また特に第1の焼付けステージの後の中間冷却を必要とする樹脂の含浸のために、極度の労力を要する。含浸および加熱時間が極度に長いことも非効率的であり、後者は数日間を要する。得られた炭素材材料はピストンに対して意図されるものではなく、その曲げ強さは要求よりもはるかに低いため、ピストンには適さない。【0008】 DE 49 3758 A1もまた、コークスと樹脂結合剤とを混合することによるグラファイトの製造を記載している。ここに開示されるプロセスも極度の労力を要する。用いられるコークス粉末粒子の平均の大きさは1 μmである（これは技術的見地から実際には無関係である）。樹脂との混合は増加する圧力の下で練り混ぜによって行なわれねばならず、その混合物は冷却されて粒子の大きさが平均4 μmとなるよう再粉末化される必要がある。これより前の段階ではこの粉末の圧粉は不可能である。最終処理温度が2800℃と高いため、この材料は60 W/mKオーダーの高い熱伝導率を有することが確実であるが、それはここには述べられていない。【0009】 さらに、炭素繊維強化炭素（CFC）の使用が提案してきた（例、WO 97/32814 A1）。こうした材料はその炭素繊維のため、またそのマトリックスが気相からの内側の孔の分離によって通常形成されるために製造コスト自体が高くなるため、極度に高価である。したがってこれらの材料はアルミニウムピストンに匹敵し得るピストンの経済的な製造に適さない。またその使用中の挙動も未知である。【0010】 ポリ芳香族中間相に基づいた炭素材材料の製造も提案してきた。ヴォルフ（Wolf），R. らによる「強度の高いグラファイトの製造のための、結合剤なしの炭素中間相の開発（Development of Binderless Carbon-Mesophase for Production of High Strength Graphites）」（Mater. ; Funct. Des. ; Proc. Eur. Conf. Adv. Processes Appl., 5th (1997), 第2巻, 2/341-2/344。編集：サルトン（Sarton）、L. A. ; ジーディジク（Zedijk）H. B. , 発行者：オランダ材料科学学会（Netherlands Society for Materials Science）, Zwijndrecht, オランダ）には、曲げ強さが75から125 MPaであり、かつ熱伝導率が45から60 W/mKおよび15 W/mKである炭素材材料が記載されている。熱伝導率が45および60 W/mKのこの材料を燃焼機関のピ

ストンとして用いることが提案されている。しかしそれらの曲げ伸長は低く、たとえば0.625%（曲げ強さおよび弾性係数からフックの法則を用いて予測）などである。【0011】 メルゲンタラー（Morgenthaler）

、K. D. の「剛性の高い極微細炭素の燃焼機関のためのピストンの精密公差製造技術の開発（Die Entwicklung einer Technologie für die konturnahe Herstellung von Kolben für Verbrennungsmotoren aus hochfesten Feinstkornkohlenstoffen）」（Werst. Verkehrstechn.

編集：U. コッホ（Koch）、発行者：DGM Informationsgesellschaft, Oberursel Symp. 2. Werkstoffwoche '96 (1997) 会合年1996, 67-72）は、ポリ芳香族中間相粉末と類似の特性を有すると言われる、カルボシント（CARBOSINT）と呼ばれる原材料を開示する。しかし、この原材料からは極度に硬くて脆い炭素材料ができる。その広範囲の硬さは極度に労力を要する処理を必要とするため、これらの炭素は少なくとも脆いことが受容されないピストンの大量生産にはあまり適さない。カルボシントはトルエン不溶性成分（T1）の部分が97%、キノリン不溶性成分（Q1）の部分が57%であることが意図される。したがってトルエン不溶性成分とキノリン不溶性成分との差は40%である。焼結後的小体は、3点曲げ強さ試験において181から197 MPaの強度を示す。90 x 90 x 110 mmまでの大きさを有する、アイソスタティック成形された大きな物体はグラファイト化の後に3点曲げ強さ試験において148から152 MPaの強度を示すが、3ヶ月間の処理時間が要求される（Chemische Rundschau, 第46巻, 第13版, 3頁; ピストンのための炭素-燃焼機関のための新材料（Carbon for Pistons-New Material for Combustion Engines））。これらの結果は、技術的および経済的見地から全く実用的でない。【0012】 ヴォルフ, R. の「工業プロセスに対する原材料として好適な中間相粉末の決定（Determination of Suitable Mesophase Powder as Raw Materials for the Industrial Process）」

（増補要約、国際炭素学会（International Carbon Conference）、エッセン、1992年6月、964-966頁）によると、ポリ芳香族中間相粉末の焼結によって製造された材料は、3点曲げ強さ試験において90から120 MPaの曲げ強さを有し、60または50 W/mKの熱伝導率を有する。後者は10%のホウ素を含有するホウ素含有材料の場合である。この材料の曲げ伸長は0.69から0.67%しかない。すべての提案において、受容不可能に高度な労力のために、アルミニウムピストンに経済的に匹敵しない中実な材料からピストンを生産しなければならない。【0013】 ヒュットナー（Hüttner）

、W. らの「原油、天然ガス、石炭中の微細炭素からのピストンの開発（Entwicklung von Kolben aus Feinkornkohlenstoff, in Erdöl, Erdgas, Kohle）」、第2卷、1991年2月、81頁以下にも、グラファイト化

10

20

30

40

50

することなく140 MPaの曲げ強さにおいて4.5 W/mKの熱伝導率を有することを意図する、中間相に基づく微細炭素が考察されている。高温／グラファイト化処理をしていない炭素は酸化の可能性が高いため、ピストンの材料としては適さない。【0014】 【発明が解決しようとする課題】 この発明の基礎をなす目的は、燃焼機関のためのピストン、その製造方法、および前述の不利益をなくす好適な出発材料を提案することである。【0015】 【課題を解決するための手段】 この発明に従うとこの目的は、曲げ伸長が0.8%以上であり、平均層間距離c/2が0.35 nm以下であり、クリスタリットのc方向の平均の大きさが5 nm以上であり、熱伝導率が少なくとも10 W/mKである極微細炭素のピストンによって達成され、そのピストンは高温処理を受けたポリ芳香族中間相の精密公差準静的に圧粉されたピストングリーン生成物に由来することが好ましい。【0016】 前述の目的を達成するために、極微細炭素のピストンプランクを製造するための方法も提案され、その方法は a) ポリ芳香族中間相粉末を圧粉してほぼ最終的な形を有するピストングリーン生成物にするステップと、 b) グリーン生成物を酸化しない空気中で環境圧力にて900から1300°Cの温度に加熱し、この温度で維持する（焼結）ステップと、 c)

b) に従って生成された成形された形を1400から2400°Cの温度に加熱し、この温度で2から20時間維持することによって高温処理を行なう（グラファイト化）ステップと、 d) 成形された形を4 K/min以下の冷却速度で環境温度に冷却するステップとを含む。【0017】 前述の目的を解決するために、この発明はさらにピストンプランクを製造するためのポリ芳香族中間相粉末を提供し、この粉末は a) キノリン不溶性成分の割合が≥85重量%、好ましくは≥88重量%であり、 b) トルエン不溶性成分の割合が≥90重量%、好ましくは≥93重量%であることを特徴とし、さらに c) その粉末から生成される形成された形は、酸化しない空気中で環境圧力において1000°Cまで焼結された後に、焼結前の質量の90重量%以上の質量残余を有することを特徴とする。【0018】 この発明は、請求項1に述べたさらなるパラメータに加え、特に0.8%以上という高い曲げ伸長を有するピストンを提案する。このタイプのピストンは永続的な動作において安定性が高く、燃焼機関、燃焼機械または往復圧縮機における永続的および広範囲の使用のための、ほぼ最終的な形を有するように製造された、経済的に正当なピストンの実際的な使用を可能にする。請求される粉末によって、また方法請求項の特徴に従って、こうしたピストンの製造が特に促進される。【0019】 ピストンプランクの製造のためのこの発明のポリ芳香族中間相粉末は、焼結中の質量の損失が少ない。質量損失が低いことによって、グリーン生成物のはば最終的な形への

成形に対する前状態である焼結が高速になるため、これは経済的な生産のために重要である。この粉末はさらに高い焼結活性を示し、焼結後には高い曲げ強さ、および特に優秀な曲げ伸長などの関連する機械的特性が得られる。さらにこの粉末は高い結晶予備配置を有し、比較的低い温度における高温処理をしても熱伝導率が高い。この特徴は二重に重要である。この発明の中間相粉末の使用は、特に樹脂を混合した含浸した炭素に比較して、第1の焼付けステップまたは前焼結の後に含浸のための冷却が不要であり、成形された形を一時的に前焼結温度にした後、焼結温度までさらに加熱するために、かなり有利である。【0020】最終処理温度の制限は、この方法の経済的効率を実質的に増加させる。また、曲げ強さおよび曲げ伸長の明らかな損失は見られない。この発明の手順により、アルミニウムピストンに匹敵し得る炭素ピストンの大量生産が可能となる。さらに、温度処理特にグラファイト化のための高温処理を、比較的高速の温度上昇とともに比較的低温で行なうことができるため、生産時間の減少およびコスト低下の助けとなる。

【0021】この発明のさらに好ましい実施例においては、ピストンの熱伝導率は 20 W/mK 以上、 60 W/mK 以下、好ましくは 45 W/mK 以下である。驚くべきことに、 60 W/mK 以下または 45 W/mK 以下という比較的低い熱伝導率を有するピストンは、永続的な使用において専門家のおそれる不利益を全く示さず、むしろ請求項1に示されるその他の制限が満たされている限りは長期間にわたって完全に機能する。【0022】さらなる好ましい実施例においては、ピストンの曲げ強さは少なくとも 120 MPa 、好ましくは 140 MPa 以上であり、かつ曲げ伸長は 0.9% 以上、好ましくは 1.0% 以上である。【0023】付加的な好ましい実施例においては、クリスタリットのc方向における平均の大きさは 10 nm 以上、好ましくは 15 nm 以上である。さらなる発展形においては、ピストンは 0.15 重量\% 以下、好ましくは 0.1 重量\% 以下の割合で、特に遷移金属、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の群より選択される、ピストンの動作状態下で炭素の酸化を触媒する成分を含んでもよい。さらにピストンは 2 重量\% 以下の割合で、ホウ素、シリコンおよび萤石光体などの、ピストンの動作状態下で炭素の酸化を阻害する成分を含んでもよい。ピストンの容積重は 1.75 g/cm^3 以上であることが有利であり、 1.80 g/cm^3 以上であることが好ましい。【0024】この発明の方法の好ましい実施例においては、前述の特性を有するポリ芳香族中間相粉末が用いられる。ポリ芳香族中間相粉末の圧力処理は、 1.25 g/cm^3 以上のグリーン生成物密度に作用する少なくとも 80 MPa の圧力にて行なわれることが好ましい。【0025】温度処理の際には、通常グリーン生成物は焼結温度に加熱され、その温度において最大 120 時間、好ましくは最大

50時間維持される。【0026】好ましい実施例においては、グリーン生成物は最初に 350 から 450°C の中間温度に加熱され、この温度で 1.5 から 5 時間保持される。 350 から 450°C の中間温度への加熱は、通常 4 から 10 時間以内、好ましくは最大 20 時間以内に行なわれる。【0027】前述の中間温度から焼結温度へのグリーン生成物のさらなる加熱は、 10 から 90 時間以内、好ましくは最大 40 時間以内に行なわれてもよい。【0028】好ましい実施例においては、焼結温度に加熱された成形産物はこの温度にて 10 時間まで保持される。【0029】圧粉されたグリーン生成物は、 0.1 から 2 K/min の加熱速度で加熱されることが好ましい。その加熱時間および休止時間は、先行技術のそれよりもかなり少い。この発明は比較的高い加熱速度を伴って動作する。【0030】この発明のさらなる実質的な教唆においては、温度の上昇は一定ではなく異なる加熱速度にて行なわれることが好ましい。前焼結されたグリーン生成物は、 900 から 1300°C の焼結温度に加熱され、第1の温度範囲は 600°C まで延在し、第2の温度範囲は最終的な焼結温度まで延在し、この異なる温度範囲において互いに $1:5$ から $1:1$ の関係を有する異なる速度で加熱されることが好ましい。【0031】この発明の好ましい実施例では、焼結された成形された形が最初に冷却され、続いてグラファイト化される。この目的に向かい、成形された形は 0.1 から 2 K/min の加熱速度でグラファイト化温度に加熱されることが好ましい。【0032】グラファイト化の後に冷却されたブランクは、機械または化学薬品による細かい後処理を受けてピストンに最終的な形を与える、および/またはその特性を調整することが有利であり得る。グリーン生成物の精密公差成形のため、冷却されたブランクはほぼ最終的な形を有するので、最終的な成形はわずかな後処理しか要求しない。特に、ブランク内部の中空部分の後処理は不要である。【0033】この発明に従った好ましい粉末は、a) 比重瓶密度が $>1.40\text{ g/ccm}$ であり、b) 酸素含有率が 3 重量\% 以下、好ましくは 2 重量\% 以下であり、c) 焼却残余が 0.25 重量\% 以下、好ましくは 0.2 重量\% 以下であり、d) 粒子分布累積曲線の粒子直径の平均 d_{50} が 3 から $12\mu\text{m}$ 、好ましくは 5 から $10\mu\text{m}$ であり、e) 粒子分布累積曲線の、粒子直径が $d \geq 20\mu\text{m}$ の粗い粒子の割合が 5% 以下であることを特徴とする。【0034】この発明はまた、燃焼機関、特にガソリン、ディーゼルまたはガス動作式の機関、および往復圧縮機における、極微細炭素からできたピストンの用法にも関する。【0035】この発明のさらなる好ましい実施例および特徴は、請求項ならびに添付の表および図を参照したこの発明の好ましい実施例についての以下の説明から抽出できる。【0036】表1に、ピストンを製造するために非常に好ましいポリ

芳香族中間相粉末を示す。焼結における質量損失は表1に示さない。それは焼結される部分の体積と、粉末の圧粉中に働く圧力と、焼結中の加熱速度とに依存する。好みの粉末は、体密度が1.0 mmしかしないなど最も好ましくない状態下でも、たとえば100から200 MPaの広い圧力範囲内で、かつたとえば0.1から1.0 K/minの大きな加熱速度範囲内で、1000°Cへの焼結後の質量損失が10重量%以下という顕著な値を示す。通常、すなわちピストン製造の通常状態における質量損失は9.5から9%であり、これは今までに開示されたボリ芳香族中間相粉末における質量損失よりもかなり少ない。【0037】 約10 mmの厚みを有する単軸方向に圧粉された立方体の試験体において、この発明の粉末の研究を行なった。圧粉は100から150 MPaの圧力で行なわれ、試験体の焼結は酸化しない空気中で環境圧力において、0.5 K/minの一定の加熱速度で1000°Cまで行なわれた。1000°Cでの休止時間は2から15時間であった。焼結された試験体は続いて1 K/minで1800から2200°Cの温度に加熱された。最終温度における休止時間は2から10時間であった。それらは次いで4 K/min以下で室温まで冷却された。その機械的特性、熱伝導率および結晶予備配置を順に定めた。機械的試験から、曲げ強さは焼結後のものに比べて1800°Cまで一般的に不变のままであることが示された。その値は115から145 MPaであった。その調査によると、弾性係数は2200°Cまで単調な減少を示した。弾性係数の減少は1800°Cまでに最大に達し、これは焼結後のものと比較して曲げ伸長が驚異的に増加することに関連する。曲げ伸長は典型的に焼結後に、0.5から0.65%程度の値から0.8%以上、通常は0.9%以上の値にまで増加する。温度が1800°Cよりもかなり高いときには、曲げ伸長は減少する。【0038】 これらの発見に基づくと、機械的特性に関しては、最適な最終処理温度は1800°Cの範囲である。そこで1800°Cにおける処理の後にサンプルの熱伝導率を測定すると、異なる圧力における粉末の圧粉および最終温度180°Cにおける休止時間に依存して、熱伝導率は22から35 W/mKを示した。同じサンプルへの放射線透過実験からは、平均層間距離(c/2)が最大0.346 nmであり、層平面に垂直なクリスチリットの平均の大きさ(Lc)が最小10 nm、平均15 nmであることが示された。これらの結果により、特定のボリ芳香族中間相粉末から生成された炭素の再結晶化能が確認された。【0039】 以下に示す機関タイプのためのピストンの製造は、これらの発見に基づくものである。【0040】 最終直径が約40から52 mmのピストンを2サイクル機関のために製造し、最終直径が約65 mmから80 mmのピストンを4サイクル機関のために製造した。ほぼ最終的な形への成形は、100から150 MPaの圧力における準アイソス

10

20

30

40

50

タティック成形と、酸化しない空気中での環境圧力におけるピストンの焼結とによって行われた。焼結中の温度プログラムはピストンの大きさに適合された。直径が最大65 mmのピストンに対しては1.5日以内、直径が約80 mmのピストンに対しては2日以内に約1000°Cの最終温度が得られた。これは高速の加熱または短い焼結時間によって達成されることが有利である。これらの加熱速度は、先行技術と比較したこの方法の経済的な実行可能性を強調する。焼結後、ピストンは室温まで冷却され、高温炉において1800°Cで仕上げられる。この温度への加熱は1日以内にもたらされる。最終処理温度の制限および迅速な加熱が、この方法の効率にさらに寄与する。1800°Cという温度は炉の構成に関して適度の要求を有し、少なくとも60 W/mKの熱伝導率を得るために必要とされる2500から3000°Cという従来の最終処理温度よりも炉に加えるストレスがかなり少ない。【0041】 ピストンの焼結中の典型的な温度プログラムは、順番に行なわれるいくつかのステップからなる。直径約65 mmのピストンの焼結中の温度プログラムの例を示す(図2)。その温度は室温から約380°Cの温度範囲まで約1.4 K/minの平均速度で増加した。この温度における休止時間は2時間であった。約600°Cの温度範囲へのさらなる加熱は約1 K/minにて行なわれた。この温度範囲から1000°Cへの平均加熱速度は約0.8 K/minであった。1000°Cにおける休止時間は約2.5時間であった。室温への冷却は4 K/min以下で行なわれた。焼結の後に、1000°Cから出発して1800°Cへの約1 K/minでの加熱による熱後処理が行なわれた。最終温度における休止時間は約5時間であった。その後の室温への冷却は4 K/min以下で行なわれた。より小さい、またはより大きい直径を有するピストンについては、温度プログラムは相応じて適合される。より小さい直径を有するピストンに対する加熱速度は相応じてより高く、休止時間は通常短くなり、逆も同様である。【0042】 図3に、直径約80 mmのピストンのための典型的な焼結プログラムを示す。図3における温度依存性は図2と実質的に類似しているが、加熱速度はわずかに低い。さらに、400°Cよりわずかに高い温度において、一定の温度である程度の時間の前焼結が行なわれる。焼結および1800°Cにおける高温処理の後の、さまざまな直径のピストンの特性を表2に示す。【0043】 以下の例は、異なるピストンを用いた機関試験の結果を示すものである。これらの試験からは驚くべき結果が得られた。先行技術において達せられた結論とは対照的に、2サイクルおよび4サイクル機関の両方に対するすべての試験したピストンが平均的な熱伝導率にもかかわらず優秀な挙動を示した。文献において考察された、平均から低い熱伝導率によって起こるノッキングノイズは起こらなかった。さらに機関の性能の顕著な改善が達成され、排気

ガスの放出が大きく減少し、かつ燃料および油の消費が減少した。摩耗測定によって最初の数時間の最小限の初期摩耗が示され、それはアルミニウム合金から作られた従来のピストンのそれよりも明らかに低かった。極微細グラファイト（それ以上特定化せず）のピストンを用いた同じ条件下（2サイクル機関、ピストン直径5.2mm）での試験は、かなり高い初期摩耗を示した。この発明のピストンの有利な性能は、最終処理温度の減少によるものに違いない。【0044】 【実施例】 具体的な試験例を以下に示す。【0045】 例1 表1に対応するポリ芳香族中間相粉末を用いて、120MPaの圧力で準アイソスタティックの態様で押し固め、（最終直径6.5mmのピストンのため）直径8.0mmのピストンブランクにした。このブランクは環境圧力において酸化しない空気中で、前述の加熱プログラムを用いて1000℃の温度まで焼結された。焼結後の結果を表2に示す。曲げ強さは140MPaよりも少し低い値に達し、弾性係数は22.9GPaとなおも非常に高く、その結果曲げ伸長はわずか0.6%である。1800℃の最終温度での処理の後に、以下の結果が得られる。すなわち、曲げ強さはほぼ不变のままでこの場合には137MPaであり、弾性係数は14.6GPaに落ち、曲げ伸長は0.94%である。ここに示す値は平均値である。ピストンブランク、すなわちピストンヘッドと、ピストンボスおよびピストン側板の領域とから横破断ロッドが調製された。ピストンヘッドおよびピストン側板からのサンプルは、約+2%から-4.5%の曲げ強さの公差を示した。この態様で製造されたピストンはその最終直径（ピストン直径6.5mm）を想定する（輪郭を定める）ために処理された。灰含有率を定めるために無駄な部分は通気中にて900℃にて灰にされ、3つの独立するサンプルからのその平均値は0.19±0.04%であった。【0046】 続いていくつかのピストンは、シリコン、ホウ素または螢リン光体を含む化合物（ポリシリキサン、ホウ素およびリン酸またはそのエステル）の含浸によって化学的に処理された。このタイプの含浸は内部往復燃焼機関には必要ないが、リーンまたはディーゼル機関に対しては有利である。【0047】 例2 例1に従って、直径5.2mm（最終直径）のピストンを2サイクル機関に設置した。表2にこのピストンの特性を示す。初期相における摩耗挙動を調べた。その結果を図1に示す。その初期摩耗は従来のアルミニウムピストンよりもかなり少ない。【0048】 例3 例1に従って、直径6.5mm（最終直径）のピストンを製造し、性能試験のために4サイクル機関に設置した。この機関は炭素ピストンの使用のために特定的に設計されたものではなかった。その炭素ピストンのジオメトリは、大量生産されたアルミニウムピストンに比較して炭素の特性に対して調整された。その結果を表3に示す。機関の設定を最適化しないとき、性能のわずかな上昇と同時に最大

10

20

30

40

50

1.5%の燃料消費の減少を観察できる。排気流中のCO含有率（v/o 1%）の減少は、CO₂含有率（v/o 1%）の増加よりもかなり高い。排気流の炭化水素の割合（v/o 1%）の減少は特に顕著である。すべての排出値が、燃料消費の減少を実体化する。その機関には最大4000rpmまでの回転速度が加えられた。調べた3つのピストンのいずれにも欠点は見られなかった。100時間以上経った後でも機関動作は完全であった。摩耗は検出できなかった。【0049】 例4 例1に従ってピストンを製造した。ピストンの直径は5.2mm（最終直径）であった。それらを空冷式の2サイクル機関に設置した。得られた試験結果を表4に示す。その性能は最大5%増加し、燃料の消費も最大6%減少した。COとCO₂との割合は、両方の気体の割合の合計を増加させることなくCO₂の方に変化する。排気流中の大部分が清浄気体であるため、炭化水素含有率の大きな変化は観察できない。4つのピストンを調べた。回転速度は14000rpmまで増加した。すべてのピストンがいかなる損傷も受けることなく同じ結果を得た。摩耗は検出できなかった。【0050】 例5 延長した加熱プログラムによって例1と同様に製造した直径6.5mmのピストンを4サイクル機関中で試験した。これらのピストンの曲げ強さは112MPaであり、曲げ伸長は0.92%であった。その試験結果は例3の結果に対応した。このことから、機関中の使用には120MPa以下の強さでも十分であることが結論付けられる。同様に、さらに強さの減少した直径5.2mmのピストンを2サイクル機関中で試験した。その曲げ強さは9.2MPaであり、曲げ伸長は0.89%であった。表5に明確に示されるとおり、これからもポジティブな結果が生成された。このことからも、通常の機関の使用に対しては、曲げ伸長が十分大きいときには曲げ強さがより少なくても十分であることが確認される。回転速度の安定性および摩耗に関する結果は例3および例4と同じであった。【0051】 例6 スクリーニング試験の範囲内で、曲げ伸長が0.7から0.77の範囲であるピストンも得られた。これらのピストンを含む機関（ピストンの直径5.2mm、2サイクル機関）を用いたすべての試験は、ピストンの破壊という結果になった。それとは対照的に、曲げ伸長>0.8%のピストンを用いたその後のすべての試験ではピストンの破壊は起こらなかった。このことから、約0.8%の曲げ伸長は決定的な値を表わすと結論付けるべきである。この特性は曲げ強さが高いことよりも明らかに重要である。【0052】 表1は、好ましい中間相粉末のデータを示す。表2は、焼結および高温処理後のピストンの特性を示す。【0053】 表3～表5は、例3～例5に従ったピストンの、アルミニウムピストンと比較したデータを示す。【0054】 【表1】

用いた中間相粉末の典型的なデータ

密度	g/ccm	1.42
トルエン不溶性成分(TI)	重量%	93
キノリン不溶性成分(OI)	重量%	88.5
TI-QI(ベータ樹脂)	重量%	4.5
揮発性成分*	重量%	9.4
酸素含有率	重量%	1.6
灰含有率	重量%	0.21
粒子の平均の大きさ	μm	7.9

*1000°Cの後

【0055】【表2】

焼結(1000°C)および高温処理(1800°C)後のピストンの特性

密度	ピストンの直径			
	52mm	52mm	65mm	65mm
	1300°C	1800°C	1300°C	1800°C
曲げ強さ MPa	-	141	138	137
弾性係数 GPa	-	15.1	22.9	14.6
曲げ伸長 %	-	0.93	0.6	0.94

【0056】【表3】

試験構成1		試験構成2					
ピストンNo.:連続	Cyl. No.:連続	ピストンNo. 3	Cyl. No.:連続				
材料:	材料:	材料:	材料:				
Alu	Alu	シテック KB 3-4	Alu				
(Sintec)							
面番号:	面番号:	面番号:	面番号:				
圧縮:5.7bar		圧縮:6.1bar					
圧縮端締:		圧縮端締:					
2000-4000min ⁻¹ の電力試験の算術的平均値							
材料 Pe TK TFR B CO CO2 HC							
(kW) (°C) (°C) (kg/h) (vol%) (vol%) (ppm)							
Alu 2.62 257.80 0.00 1.22 4.94 7.18 143.60							
シテック	2.66	264.60	0.00	1.07	3.06	8.46	54.00

Pe=有効電力

B=燃料の量

TK=スパークプラグの温度

【0057】【表4】

試験構成1		試験構成2	
ピストンNo.:3.5	Cyl. No. 3.5	ピストンNo. 13	Cyl. No. 12.4
材料:	材料:	材料:	材料:
Alu	Alu	シテック KS 7-4	Alu
面番号:	面番号:	面番号:	面番号:
STIHL	STIHL	STIHL	STIHL
R-A原型	R-A原型	R-A原型	R-A原型
圧縮:10bar	(冷間)	圧縮:12.1bar	(冷間)
圧縮端締:1.0mm		圧縮端締:0.7mm	
5000-11000min ⁻¹ の電力試験の算術的平均値			
材料 Pe TK TFR B CO CO2 HC			
(kW) (°C) (°C) (kg/h) (vol%) (vol%) (ppm)			
Alu 3.99 238.00 242.40 1.96 5.66 8.46 2754.00			
シテック 4.20 268.20 272.40 1.94 5.42 8.80 2854.80			
KS7-4			
シテック 4.40 253.40 257.60 1.86 5.38 9.30 2686.00			
KS7-4			
(冷却)			

Pe=有効電力	B=燃料の量	TK=スパークプラグの温度

5000-11000min ⁻¹ の電力試験の算術的平均値		

材料 Pe TK TFR B CO CO2 HC		
(kW) (°C) (°C) (kg/h) (vol%) (vol%) (ppm)		
Alu 3.99 238.00 242.40 1.96 5.66 8.46 2754.00		
シテック 4.20 268.20 272.40 1.94 5.42 8.80 2854.80		
KS7-4		
シテック 4.40 253.40 257.60 1.86 5.38 9.30 2686.00		
KS7-4		
(冷却)		

Pe=有効電力	B=燃料の量	TK=スパークプラグの温度

5000-11000min ⁻¹ の電力試験の算術的平均値		

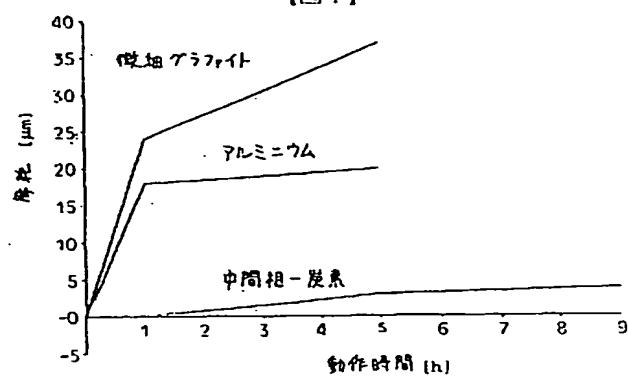
材料 Pe TK TFR B CO CO2 HC		
(kW) (°C) (°C) (kg/h) (vol%) (vol%) (ppm)		
Alu 3.99 238.00 242.40 1.96 5.66 8.46 2754.00		
シテック 4.45 254.20 252.00 1.91 5.18 8.52 2553.60		
KS2-10		
Pe=有効電力		
B=燃料の量		
TK=スパークプラグの温度		

5000-11000min ⁻¹ の電力試験の算術的平均値		

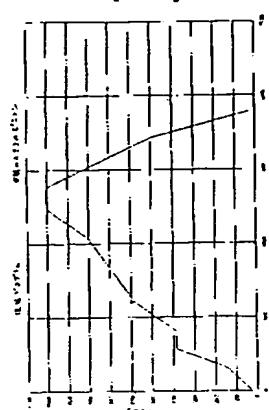
材料 Pe TK TFR B CO CO2 HC		
(kW) (°C) (°C) (kg/h) (vol%) (vol%) (ppm)		
Alu 3.99 238.00 242.40 1.96 5.66 8.46 2754.00		
シテック 4.45 254.20 252.00 1.91 5.18 8.52 2553.60		
KS2-10		
Pe=有効電力		
B=燃料の量		
TK=スパークプラグの温度		

【図面の簡単な説明】 【図1】 動作時間-摩耗の関係を示す図である。 【図2】 小さいピストンおよび中間の大きさのピストンに対する焼結プログラムを示す図である。 【図3】 大きいピストンに対する焼結プログラムを示す図である。

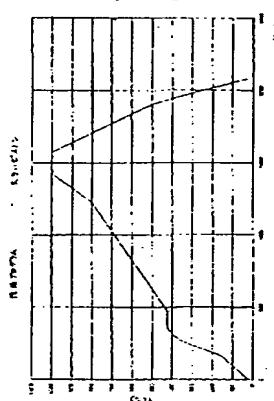
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年9月7日(2000.9.7) 【手続補正】 【補正対象書類名】明細書 【補正対象項目名】特許請求の範囲 【補正方法】変更 【補正内容】 【特許請求の範囲】 【請求項1】 極微細炭素のピストンであって、その最小の曲げ強さは100MPaであり、曲げ伸長は0.8%以上であり、平均層間距離c/2は0.35nm以下であり、クリスタリットのc方向の平均の大きさは5nm以上であり、熱伝導率は少なくとも10W/mKである、ピストン。 【請求項2】 热伝導率が20W/mK以上であることを特徴とする、請求項1に記載のピストン。 【請求項3】 热伝導率が60W/mK以下、好ましくは45W/mK以下であることを特徴とする、請求項1または2に記載のピストン。

【請求項4】 曲げ強さは少なくとも120MPa、好ましくは少なくとも140MPaであることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載のピストン。

【請求項5】 曲げ伸長は0.9%以上、好ましくは1.0%以上であることを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載のピストン。 【請求項6】 クリスタリットのc方向の平均の大きさは10nm以上、好ましくは15nm以上であることを特徴とする、請求項1から5のいずれかに記載のピストン。 【請求項7】 特に遷移金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属の群から選択される、ピストンの動作状態下で炭素の酸化を触媒する成分を0.15重量%以下、好ましくは0.1重量%以下含有することを特徴とする、請求項1から6のいずれかに記載の極微細炭素のピストン。 【請求項8】

ホウ素、シリコンおよび萤石光体より選択される、ピストンの動作状態下で炭素の酸化を阻害する成分を最大2重量%含有することを特徴とする、請求項1から7のいずれかに記載のピストン。 【請求項9】 容積重が>1.75g/ccm、好ましくは>1.80g/ccmであることを特徴とする、請求項1から8のいずれかに記載のピストン。 【請求項10】 ポリ芳香族中間相(polyaromatic mesophase)からほぼ最終的な形へのピストングリーン生成物の準静的圧粉と、それに続く高温処理とによって製造される、請求項1から9のいずれかに記載のピストン。 【請求項11】 極微細炭素のピストンブランクをほぼ最終的な形に製造するための方法であって、 a) ポリ芳香族中間相粉末を圧縮してほぼ最終的な形を有するピストングリーン生成物にするステップを含み、そのキノリン不溶性成分の割合は≥85重量%、好ましくは≥88重量%であり、かつトルエン不溶性成分の割合は≥90重量%、好ましくは≥93重量%であり、前記粉末から生成された成形された形は、酸化しない空気中で環境圧力にて1000℃まで焼結された後に、焼結前の質量の90重量%以上の質量残余を有し、さらに b) 前記グリーン生成物を酸化し

ない空気中で環境圧力にて900から1300℃の温度に加熱し、その温度で維持する(焼結)ステップと、 c) b) に従って成形された形を1400から2400℃の温度に加熱し、その温度で2から20時間保つことによって高温処理する(グラファイト化)ステップと、 d) 前記成形された形を4K/min以下の冷却速度で環境温度まで冷却するステップとを含む、方法。 【請求項12】 成形された形のグラファイト化温度への加熱は0.1から2K/minの加熱速度によって行なわれることを特徴とする、請求項11に記載の方法。 【請求項13】 成形された形は焼結温度にて最大10時間保たれることを特徴とする、請求項11または12に記載の方法。 【請求項14】 グリーン生成物は最大120時間以内に、好ましくは最大50時間で焼結温度に加熱されることを特徴とする、請求項11から13のいずれかに記載の方法。 【請求項15】 グリーン生成物は最初に350から450℃の中間温度に加熱され、その温度で1.5から5時間保たれることを特徴とする、請求項11から14のいずれかに記載の方法。 【請求項16】 350から450℃の中間温度への加熱は4時間から最大40時間、好ましくは最大20時間にわたって行なわれることを特徴とする、請求項15に記載の方法。 【請求項17】 グリーン生成物の焼結温度へのさらなる加熱は10から90時間にわたって、好ましくは40時間以内に行なわれることを特徴とする、請求項15または16に記載の方法。 【請求項18】 圧粉されたグリーン生成物は0.1から2K/minの加熱速度で加熱されることを特徴とする、請求項11から17のいずれかに記載の方法。 【請求項19】 前焼結されたグリーン生成物は、900から1300℃の焼結温度に加熱され、第1の温度範囲は600℃まで延在し、第2の温度範囲は最終的な焼結温度まで延在し、この異なる温度範囲において互いに1:5から1:1の関係を有する異なる速度で加熱されることを特徴とする、請求項11から18のいずれかに記載の方法。 【請求項20】 焼結された成形された形は最初に冷却され、続いてグラファイト化を受けることを特徴とする、請求項11から19のいずれかに記載の方法。 【請求項21】 ポリ芳香族中間相粉末は、好ましくは1.25g/ccm以上のグリーン生成物密度に対して、少なくとも80MPaの圧力にて圧粉されることを特徴とする、請求項11から20のいずれかに記載の方法。 【請求項22】 請求項11から21のいずれかに従って製造された極微細炭素のピストンブランクからピストンを製造するための方法であって、冷却されたブランクは機械的または化学的な細かい後処理を受けることによってピストンに最終的な形を与え、および/またはその特性を確立することを特徴とする、方法。 【請求項23】 炭素ピストンの製造のためのポリ芳香族中間相粉末であって、 a) キノリン不溶性成分の

割合が ≥ 85 重量%、好ましくは ≥ 88 重量%であり、

b) トルエン不溶性成分の割合が ≥ 90 重量%、好ましくは ≥ 93 重量%であることを特徴とし、さらに
c) 前記粉末から生成された成形された形は、酸化しない空気中で環境圧力にて 1000°C まで焼結された後に、焼結前の質量の90重量%以上の質量残余を有することを特徴とする、粉末。【請求項24】 a) 比重瓶密度が $> 1.40 \text{ g/cm}^3$ であり、 b) 酸素含有率が3重量%以下、好ましくは2重量%以下であり、 c) 灰化残余が0.25重量%以下、好ましくは0.2重量%以下であり、 d) 粒子分布累積曲線の平均粒子直径 d_{50} が3から $12 \mu\text{m}$ 、好ましくは5から $10 \mu\text{m}$ であり、 e) 粒子分布累積曲線の、粒子直径が $d \geq 20 \mu\text{m}$ の粗い粒子の割合が5%以下であることをさらに特徴とする、請求項23に記載の粉末。

【請求項25】 燃焼機関、特にガソリン、ディーゼル、ガス動作式の機関、または往復圧縮機における、請求項1から10のいずれかに記載の極微細炭素のピストンの用法。【手続補正2】 【補正対象書類名】明細書【補正対象項目名】00007 【補正方法】変更【補正内容】 【00007】 DE196 28 965 C2は、高密度、高強度および高熱伝導率を有する炭素から作られた中空の管状体の製造方法を開示する。グリーン体はプレスされ、炭化され、その後グラファイト化される。DIN51 913に従うと、粉末密度が約 1 g/cm^3 であり、粒子の大きさが平均5から20マイクロメートルである、結合剤を用いずに自己ブロッキングする微細炭素粒子(好ましくは炭素中間相)が前圧縮される。前圧縮された粉末は50から150 MPaの圧力下で硬いプランジャにに関してプレスされ、中空のグリーン体を生成する。続いてこの圧力は0.19から6 MPa/Minの速度で着実に減少される。炭化の際には、グリーン体は最初に環境中で $25 \text{ K}/\text{Min}$ の速度で 200°C の温度に加熱され、続いて0.05から0.5 K/Minという極度に遅い加熱速度で500から700°Cの保持温度に加熱される。保持温度はある一定の保持時間維持される。次いでその温度は0.05から1 K/Minの速度で800から1200°Cの炭化温度に上昇し、同様にこの温度で保たれる。続いてこの炭素体は不活性空気中で2000から3000°Cのグラファイト化温度に加熱される。この手順は、ヘッド形の中空体の生産というその意図する目的には有用であり得るが、モータービークルのピストンには適用できない。特に、この文献はこの手順の結果得られる強さの値に関する情報をほとんど

提供していない。曲げ値は示されていない。この結果は容器に対しては適切であり得るが、モータービークルのピストンに対しては無論適切でない。この公知の方法は、混合を要求し、また特に第1の焼付けステージの後の中间冷却を必要とする樹脂の含浸のために、極度の労力を要する。含浸および加熱時間が極度に長いことも非効率的であり、後者は数日間を要する。得られた炭素材料はピストンに対して意図されるものではなく、その曲げ強さは要求よりもはるかに低いため、ピストンには適さない。【手続補正3】 【補正対象書類名】明細書【補正対象項目名】00008 【補正方法】変更【補正内容】 【00008】 DE44 37 558 A1もまた、コークスと樹脂結合剤とを混合することによるグラファイトの製造を記載している。ここに開示されるプロセスも極度の労力を要する。用いられるコークス粉末粒子の平均の大きさは $1 \mu\text{m}$ である(これは技術的見地から実際には無関係である)。樹脂との混合は増加する圧力の下で練り混ぜによって行なわれねばならず、その混合物は冷却されて粒子の大きさが平均 $4 \mu\text{m}$ となるよう再粉末化される必要がある。これより前の段階ではこの粉末の圧粉は不可能である。最終処理温度が 2800°C と高いため、この材料は 60 W/mK オーダの高い熱伝導率を有することが確実であるが、それはここには述べられていない。【手続補正4】 【補正対象書類名】明細書【補正対象項目名】00116 【補正方法】変更【補正内容】 【00116】 前述の目的を達成するために、極微細炭素のピストンプランクを製造するための方法も提案され、その方法は a) ポリ芳香族中間相粉末を圧粉してほぼ最終的な形を有するピストングリーン生成物にするステップを含み、そのキノリン不溶性成分の割合は ≥ 85 重量%、好ましくは ≥ 88 重量%であり、かつトルエン不溶性成分の割合は ≥ 90 重量%、好ましくは ≥ 93 重量%であり、その粉末から生成された成形された形は、酸化しない空気中で環境圧力にて 1000°C まで焼結された後に、焼結前の質量の90重量%以上の質量残余を有し、さらに b) グリーン生成物を酸化しない空気中で環境圧力にて900から1300°Cの温度に加熱し、この温度で維持する(焼結)ステップと、 c) b) に従って生成された成形された形を1400から2400°Cの温度に加熱し、この温度で2から20時間維持することによって高温処理を行なう(グラファイト化)ステップと、 d) 成形された形を $4 \text{ K}/\text{min}$ 以下の冷却速度で環境温度に冷却するステップとを含む。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Inter. nat Application: PCT/EP 99/06120
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C04B35/528 F02F3/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C04B F02F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 28 965 A (DAIMLER-BENZ AG) 22 January 1998 (1998-01-22) page 3, line 67 -page 4, line 3; claims 1-10; figures 3-5 page 5, line 1 -page 7, line 2	11-21,23
Y		22
A		1,2,9, 10,24-26
X	---	
X	W.R. HOFFMANN ET AL.: CARBON, vol. 32, no. 6, 1994, pages 1087-1103, XP002124707	24
Y	abstract; figures 5A,6,9,13,15; table 1	22
A	---	25
X	J. SCHMIDT ET AL.: CARBON, vol. 36, no. 7-8, 1998, pages 1079-1084, XP004124178 page 1083, column 1, paragraph 2 abstract	1-26

	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:		
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
'E' earlier document but published on or after the international filing date		
'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
'B' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
3 December 1999	28/12/1999	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5910 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epc nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hauck, H	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: Application No.
PCT/EP 99/06120

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 552 371 A (OSAKA GAS COMPANY LTD.) 28 July 1993 (1993-07-28) page 4, line 20 - line 23; table 1 -----	24,25
1		

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members				International Application No PCT/EP 99/06120
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19628965 A	22-01-1998	JP US	10095669 A 5976697 A	14-04-1998 02-11-1999
EP 552371 A	28-07-1993	DE DE US WO	69222926 D 69222926 T 5395562 A 9302988 A	04-12-1997 05-03-1998 07-03-1995 18-02-1993

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I
T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ
, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K
E, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), E
A(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ
, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA
, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, G
E, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS
, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, M
N, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU
, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, Z
A, ZW

(72)発明者 ゲーツ, ウルリヒ
ドイツ連邦共和国、デー-87642 ブッヒ
ン、ローマンティーシュ・シュトラーセ、

18

F ターム(参考) 3J044 AA01 AA02 AA06 AA08 AA10
AA20 BA01 BA06 BA07 BA09
BC01 DA09
4G032 AA04 AA08 AA13 AA21 AA41
BA02 BA03 GA11